

재생 PET를 이용한 알키드 수지의 합성

<요지>

음료용 용기등에 사용된 후에 회수 된 재생 PET를 사용하는 것을 목적으로 상온 건조형 도료 수지인 알키드수지로의 재생 PET의 이용 검토를 한 결과 이하와 같이 재생 PET의 알카리수지로의 효율적인 이용기술을 확립하였다

1. 펜톨(PE)에 액상 다가알콜을 첨가하면 PE의 연화온도가 내려가 그 용융화 PE에 재생 PET와 촉매를 가하여 가열하면 효율적인 재생 PET의 해중합이 가능하다
2. 적절한 촉매량을 선택하는 것에 의해 재생 PET의 해중합 시간의 단축, 및 에스테르화 반응시간의 최적화가 가능하였다

재생 PET를 사용하여 얻어진 알키드 Vanish,는 현행의 아키드 Vanish와 동 등의 성질, 성능을 갖는다.

1. 서론

PET병의 원료인 PET는 에틸렌글리콜(EG)와 테레프탈산(TPA)의 해중합물이며, EG, TPA의 대체 원료로서 이용 가능하다. 그러나 지금까지 도료용의 폴리에스터수지에는 이용이 곤란하였다. 이유는 TPA로부터 합성된 폴리에스터는 결정성이 높아 타 수지와 상용성, 용제에의 용해성이 낮기 때문이다. 도료용수지의 2염기산은 주로 무수 프탈산, 이소프탈산이 사용되고 있으며, 이소프탈산은 거의 사용되고 않다. 그러나 도료용 폴리에스터수지로 재생 PET를 이용하는 경우에는 이 결정은 유지변성량이 많은 상온건조형 알키드수지로 이용하는 것으로 극복할 수 있을 것으로 예상된다. 그래서 재생 PET를 상온 건조형 알키드수지로 이용하는 검토를 시작하였다

건성유, 반건성유로 변성된, 실온에서 건조 경화하는 폴리에스터는 상온 건조형 알키드수지라 불리며, 건축물, 교량 등의 상도, 하도의 도료에 범용적으로 사용되고 있다. 일본에서의 알키드수지의 생산량은 11만톤 정도이며, 재생 PET를 알키드수지에 적용할 수 있으면 재생 PET의 대량소비가 가능하게 될 것으로 추정할 수 있다. PET는 연화점이 높아 거의 유기용제에 용해하지 않는 폴리에스터이므로 알키드 수지의 원료에 의한 재생 PET의 효율적인 해 중합이 과제였다. 본 고는 재생 pet를 이용한 상온 건조형 알키드 수

지에 관해 합성조건, PET 해중합 상태 및 Vanish 평가에 대한 것이다

2. 실험

가. 합성원료와 재생 PET의 이용방법

현행 알키드수지의 원료 중 PA와 액상 다가 알코올의 일부를 재생 PET로 치환하여 수지 고형분 중 10% 이상의 재생 PET를 포함하도록 수지의 합성 검토를 행하였다. 재생 PET의 해중합은 다가 알코올에 의한 알코올리시스로 가능하며, 해중합 후 통상의 에스테르화를 진행하면 알키드수지가 얻어지는 것으로 생각했다

나. 재생 PET의 해중합 조건

표 1과 같이 재생PET 해중합 시에 가하는 원료를 변화하여 해중합에 걸리는 시간을 조사하였다. 230℃까지 승온하여 재생 PET가 눈으로 확인할 수 없을 때 까지 230℃에서 일정하게 행하였다. 해중합 촉매로서 디부틸錫옥사이드 (DBTO)를 재생 PET의 0.2%를 가하였다

표1. 재생 PET 해중합 조건

	재생 PET 해중합 시에 가하는 원료
①	펜톨
②	펜톨, 액상 다가알콜
③	펜톨, 액상 다가알콜, 지방산

다. 재생 PET 해중합 시의 분자량 변화

PE, 액상 다가알콜, 지방산을 넣어 재생 PET를 해중합하는 계에서 PET해중합시에 샘플링하여 그 시료를 헥사플루오로이소프로판/클로로포름=1/2로 실은 24시간 방치하여 용해 후, 자외선흡수 검출 겔침투 크로마토그래피로 측정하였다.

라. 촉매량

PE, 액상 다가알콜, 지방산을 넣어 재생 PET를 해중합하는 계에서 해중합촉매인 DBTO의 양을 재생 PET의 0.2, 0.4, 0.6wt%로 변화하여 재생 PET 해중합에 요하는 시간을 조사하였다. 또한 DBTO는 에스테르화 반응시간에도 촉매가 되므로 계속하여 반응을 행하는 에스테르화 반응에 요하는 시간도 조사하였다

3. 결과 및 고찰

가. 재생 PET 해중합 조건

1) PE에 의한 재생 PET의 해중합

PE만으로 재생 PET를 해중합하는 것은 230℃에서는 곤란하였다. 왜냐하면 PE의 용점은 253℃이며, 230℃에서는 PE는 액상화 하지 않아 고체와 고체의 반응이 되어 효율적으로 해중합하지 않기 때문으로 추측된다

2) PE/액상 다가알콜에 의한 재생 PET의 해중합

PE와 액상 다가알콜을 가하여 가열하면 PE의 용정보다 훨씬 낮은 온도에서 용융화하는 현상이 보였다. 액상 다가알콜의 비율이 높을수록 용융화온도는 낮아졌다. 더욱이 용융화 PE에 재생 PET를 가하여 가열하면 해중합은 230℃ 약 1.5 시간에 종료하였다. PE가 용융하여 액상화 한 것으로 재생 PET의 해중합이 효율적으로 진행되었기 때문으로 추측된다

3) PE/액상 다가알콜/지방산에 의한 재생 PET 해중합

PE/액상 다가알콜/지방산과 재생 PET의 혼합물에 PE, 액상 다가알콜, 재생 PET의 합계 중량과 동등 중량의 지방산을 가하여 재생 PET의 해중합을 행한 결과, 230℃, 약 2.5시간에 종료하였다. 지방산을 가한 계에서도 재생 PET의 해중합이 가능한 것을 알았다. 더욱이 지방산을 가하는 양을 변화하여 해중합에 요하는 시간을 조사한 결과 지방산의 양이 많을수록 해중합시간이 길게 되었으며, 이것은 지방산과 PE, 액상 다가알콜과의 에스테르반응이 진행하여 글리콜에 의한 재생 PET의 알코올리시스가 일어나기 어렵기 때문으로, 글리콜의 농도가 낮게 되었기 때문으로 추정된다

나. 재생 PET 해 중합 시의 분자량 변화

재생 PET 해 중합시의 모양과 GPC 차트를 보면 230℃ 승온 직후에서는 미용해 재생 PET는 아직 많이 존재하며, 한편 액체부분을 샘플링 하여 측정된 자외선 검출의 GPC차트로부터 230℃ 승온 직후부터 저 분자량 성분이 많은 것으로 평가되었다. 자외선 흡수성을 갖는 것은 재생 PET의 PTA부분 만이므로 자외선으로 검출되는 성분은 재생 PET의 해 중합에 의한 것으로 판단할 수 있다. 재생 PET의 용해와 해 중합이 동시에 일어나서 액체부분에서는 재생 PET가 해 중합 하여 생긴 저 분자량 성분이 많게 되 있는 것으로 추정된다.

230℃×2.5시간에서는 미 반응의 고체 재생 PET는 확인되지 않았으며, 또한 GPC 차트로부터도 분자량 1,000 이하의 저 분자량 성분이 많이 검출되어 해 중합이 충분히 진행된 것으로 판단하였다

다. 촉매량

촉매량을 변동시켜 반응시간과의 관계를 조사한 결과, 촉매량이 많을수록 해 중합 시간은 짧아지지만 에스테르화 반응시간도 짧게 된다. 에스테르화 반응 시간은 반응이 너무 빠르면 산가, 점도의 추적에 의한 종점관리가 곤란하게 된다. 에스테르화 반응시의 촉매량을 변화한 경우의 반응시간과 점도 변화의 관계에서는 적절한 촉매량을 선택하는 것으로 재생 PET의 해 중합 시간의 단축 및 에스테르 반응시간의 최적화가 가능하다.

4. 결론

종래의 제조설비로 가능한 재생 PET의 알키드 수지로의 효율적인 이용 기술을 확립하였다. 이 기술을 이용하여 얻어진 알키드 Vanish는 현행제품과 동등의 성질, 성능을 갖는다. 또한 이 Vanish를 이용하여 제조한 도료도 현행 도료와 동등의 성능을 갖는다.